

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-262739

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/34		7016-4F		
27/10		8413-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平5-55623	(71)出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22)出願日	平成5年(1993)3月16日	(72)発明者	原田 正広 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社プラスチックセンタ ー内
		(72)発明者	三島 裕之 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社プラスチックセンタ ー内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガスバリアー性積層体

(57)【要約】

【目的】 本発明は、少なくとも1層の特定のポリアミドを含有する層を含むフィルムと基材シートからなるガスバリアー性積層体を提供することを目的とする。

【構成】 メタキシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合反応で生成する構造単位を90モル%以上含有するポリアミド(A)と、一定の半結晶化時間を有する結晶性ポリアミド(B)とを、一定の溶融粘度比が成立する条件下で溶融混練し、且つ混合されたポリアミド

(C)のDSC分析において、ポリアミド(A)及びポリアミド(B)の各々に相当する結晶化に起因する発熱ピークが現れるような混合ポリアミド(C)を含有する層を少なくとも1層含むフィルムと、基材シートからなるガスバリアー性積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタキシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合反応で生成する構造単位を90モル%以上含有するポリアミド(A)と、160℃での定温結晶化における半結晶化時間が30秒以下である結晶性ポリアミド(B)とを、下記関係式

$$(0.025\phi - 2.4) \leq \log R \leq (0.025\phi + 0.3)$$

(ここで、 ϕ はポリアミド(A)とポリアミド(B)の合計重量を基準にした時のポリアミド(A)の重量分率(重量%)であり、Rはポリアミド(A)とポリアミド(B)のうち高い融点を有するポリアミドの融点よりも20℃高い温度におけるポリアミド(A)の溶融粘度対ポリアミド(B)の溶融粘度の比である。但し、 ϕ は20~95(重量%)の範囲にある。)が成立する条件下で溶融混練し、且つ混合されたポリアミド(C)のDSC分析において、ポリアミド(A)及びポリアミド(B)の各々に相当する結晶化に起因する発熱ピークが現れるような混合ポリアミド(C)を含有する層を少なくとも1層含むフィルムと、基材シートからなるガスバリアー性積層体。

【請求項2】 ポリアミド(B)がポリアミド6またはポリアミド66である請求項1に記載のガスバリアー性積層体。

【請求項3】 基材シートが熱可塑性樹脂または紙である請求項1及び2に記載のガスバリアー性積層体。

【請求項4】 基材シートが、少なくとも1層の変性ポリオレフィン層を含む請求項1及び2に記載のガスバリアー性積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、少なくとも1層の特定のポリアミドを含有する層を含むフィルムと基材シートからなるガスバリアー性積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】 メタキシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合反応により生成するポリアミド(以下、ナイロンMXD6ということがある)は、ガスバリアー性及び溶融時の熱安定性に優れており、更にポリエチレンテレフタレート、ナイロン6及びポリプロピレン等種々の熱可塑性樹脂との共押出や共射出成形が可能であることから、ガスバリアー性多層構造物としての利用が積極的に進められている。特開昭53-119984号公報には、ナイロンMXD6を含有するポリアミド層と変性ポリオレフィン層とからなる多層積層構造物が開示され、特開平3-49953号公報には、ナイロンMXD6を含有するガスバリアー層と紙を主体とする基材層からなるガスバリアー性紙複合容器が開示され、また特開平4-179543号公報には、ナイロンMXD6を含有するガスバリアー層と基材シートからなる積層複合体の記

載がある。

【0003】 しかしながら、ナイロンMXD6を含有する層がナイロンMXD6と他の結晶性ポリアミドとの混合ポリアミドを製造する場合、材料の選定、成形条件等により、該混合ポリアミド層のガスバリアー性が低下するという問題を有していた。また、ナイロンMXD6を含有する層がナイロンMXD6単独である場合、ガスバリアー性は十分であるが、耐ピンホール性、耐屈曲性、耐折曲げ性等の機械的性能が不十分であるという問題を有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記のような従来技術の課題を克服し、耐ピンホール性、耐屈曲性、耐折曲げ性、及びガスバリアー性に優れたポリアミド層を含む積層体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討の結果、ナイロンMXD6に脂肪族ポリアミド等の結晶性ポリアミドを混合することによって耐折曲げ性等の機械的性能が改善され、さらにナイロンMXD6と脂肪族ポリアミド等の結晶性ポリアミドとの混合ポリアミドを作製する際、少量成分ポリアミド樹脂の溶融粘度を多量成分ポリアミド樹脂の溶融粘度より小さく選定し、且つある特定の条件下で溶融混練することにより、ナイロンMXD6を含有するポリアミド層が優れたガスバリアー性を発揮することを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち、本発明はメタキシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合反応で生成する構造単位を90モル%以上含有するポリアミドもしくはポリアミド共重合体(A)と、160℃での定温結晶化における半結晶化時間が30秒以下である結晶性ポリアミド(B)とを、下記関係式

$$(0.025\phi - 2.4) \leq \log R \leq (0.025\phi + 0.3)$$

(ここで、 ϕ はポリアミド(A)とポリアミド(B)の合計重量を基準にした時のポリアミド(A)の重量分率(重量%)であり、Rはポリアミド(A)とポリアミド(B)のうち高い融点を有するポリアミドの融点よりも20℃高い温度におけるポリアミド(A)の溶融粘度対ポリアミド(B)の溶融粘度の比である。但し、 ϕ は20~95(重量%)の範囲にある。)が成立する条件下で溶融混練し、且つ混合されたポリアミド(C)のDSC分析において、ポリアミド(A)及びポリアミド(B)の各々に相当する結晶化に起因する発熱ピークが現れるような混合ポリアミド(C)を含有する層を少なくとも1層含むフィルムと、基材シートからなるガスバリアー性積層体に関する発明である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0007】 本発明で使用するポリアミド(A)は、メ

タキシリレンジアミンとアジピン酸との熔融重縮合反応で生成する構造単位を90モル%以上、好ましくは95モル%以上含有するポリアミドもしくはポリアミド共重合体である。ポリアミド(A)中のメタキシリレンジアミンとアジピン酸から生成する構造単位が90モル%未満になると、得られるポリアミド層のガス透過性の増大及び結晶性の過度な低下を招き、本発明の目的に見合った材料を与えない。本発明で使用するポリアミド

(A)の原料のメタキシリレンジアミンは、メタキシリレンジアミン以外に少量の他のジアミンを含んでいてもよい。又、本発明で使用するポリアミド(A)の原料のアジピン酸は、少量の他のジカルボン酸を含んでいてもよい。また、重合時に分子量調節剤として少量のモノアミン、モノカルボン酸、或いは上記ジアミン類及びジカルボン酸類を加えることもできる。ポリアミド(A)は通常、熔融重縮合法により製造される。例えば、メタキシリレンジアミンとアジピン酸からなるナイロン塩を水溶媒の存在下に加圧下で昇温し、加えた水及び縮合水を除きながら熔融状態で重合させる方法により製造される。また、メタキシリレンジアミンを熔融状態のアジピン酸に直接加えて常圧下で重縮合する方法によっても製造される。

【0008】後者の場合、溶媒としての水を加えずに反応系を均一な液状状態に保つために、メタキシリレンジアミンは反応系内に連続的に加えられ、その間反応温度が生成するオリゴアミド及びポリアミドの融点よりも下回らないように反応系を昇温しつつ重縮合が進められる。熔融重合後、さらに固相重合により高分子量化したポリマーもポリアミド(A)として使用可能である。本発明において使用されるポリアミド(B)は、160℃での定温結晶化における半結晶化時間(脱偏光光度法による)が30秒以下であるものである。ポリアミド

(B)の半結晶化時間が30秒以下であると、該ポリアミド(B)はポリアミド(A)と熔融混合されフィルムに成形される際に結晶化を起こし、この結晶がポリアミド(A)を結晶化させる核として有効に作用する。ポリアミド(B)の半結晶化時間が30秒を越えると、ポリアミド(B)の結晶化速度が遅くなり、ポリアミド

(B)はポリアミド(A)と熔融混合されフィルムに成形される際結晶化するに至らず、ポリアミド(A)の結晶化のための核として作用せず、ポリアミド(A)の結晶化が期待できなくなり、得られるフィルムのガスバリアー性も向上しないことになる。

【0009】本発明で使用するポリアミド(B)の具体例としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12等の単独あるいは共重合体を挙げることができる。また、脂肪族ジアミンと芳香族ジカルボン酸の重縮合反応により生成する非晶性または結晶性のポリアミド及びその共重合体、例えばナイロン6/6T(Tは

テレフタル酸成分を示す)、メタキシリレンジアミンとイソフタル酸のような芳香族ジカルボン酸から得られる半芳香族ポリアミドも挙げることができる。また、半結晶化時間についての上記条件を充足する限りにおいて、上記のごとき種々のナイロンを構成するアミド単位の少なくとも2種からなる共重合体を使用することもできる。本発明で使用するポリアミド樹脂の相対粘度(ポリアミド1gを96%硫酸100mlに溶解して25℃で測定した値)は、1.7~5.5、好ましくは1.9~5.0の範囲にあることが必要である。上記相対粘度が1.7以下では、ポリアミドの分子量が低く、フィルムとして必要な機械的性能を示さないおそれがあり、また、熔融粘度が低いと、成形の際不都合を生じる。上記相対粘度が5.5を越えるポリアミドは熔融粘度が高く、成形の際機械的な混合が進み難いため本発明の材料として好ましくない。

【0010】各種の熱可塑性樹脂の性質改善等を目的として、性質の異なる2種類の樹脂を混合することは通常採用される手法である。この際、混合された樹脂の諸性質が、その成分樹脂自体の性質及びその混合分率に依存することは当然であるが、その混合状態にも依存することが少なくない。樹脂を混合する手法として押出機等による機械的混合が一般的である。この際、熔融混練時の原料樹脂粘度が、混合状態を決める大きな因子となりうる。

【0011】本発明によると、本発明で使用するポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド(A)とポリアミド(B)との間に、下記関係式、

$$(0.025\phi - 2.4) \leq \log R \leq (0.025\phi + 0.3)$$

を充足する条件で、ポリアミド(A)の所定量とポリアミド(B)の所定量とを熔融混練して得られる。上記関係式において、 ϕ はポリアミド(A)とポリアミド

(B)の合計重量を基準にしてのポリアミド(A)の重量%の値である。また、Rはポリアミド(A)とポリアミド(B)のうち融点のより高い方のポリアミドの融点よりも20℃高い温度における、ポリアミド(A)の熔融粘度対ポリアミド(B)の熔融粘度の比である。

【0012】上記関係式を説明すれば、上記関係式は比Rが大となるほどポリアミド(A)の割合を高くし、逆に比Rが小となるほどポリアミド(A)の割合を低くすべきことを示している。上記関係式を満たし、且つ混合されたポリアミド(C)のDSC分析において、ポリアミド(A)及びポリアミド(B)の各々に相当する結晶化に起因する発熱ピークが現れるような条件でポリアミド(A)とポリアミド(B)を熔融混合して得られる混合ポリアミド(C)の酸素透過係数は、その原料であるポリアミド(A)及び(B)各々の酸素透過係数の算術平均として得られる値よりも低い値を示す。

【0013】ポリアミド(A)及び(B)の混合物であ

るポリアミド(C)のDSC分析の昇温時において、ポリアミド(A)及びポリアミド(B)各々に相当する結晶化に起因する発熱ピークの差が5℃以上であるということは、ポリアミド(A)と(B)が各々の成分を保持したまま混合されていることを示す。ポリアミド(A)及び(B)が上記関係式を満たし、且つ各々の成分を保持したまま混合されている場合、ポリアミド(A)及びポリアミド(B)が互いに連続相となるような混合状態、あるいはそれに近い混合状態を形成するため、得られる混合ポリアミド(C)の酸素透過係数は、その原料であるポリアミド(A)及びポリアミド(B)各々の酸素透過係数の算術平均として得られる値よりも低い値を示すものと推定される。

【0014】上記関係式の範囲を外れる組成物は、熔融粘度の差が大きすぎるため混合不良となり、十分な酸素バリアー性を示さなくなる。また、熔融粘度の差が大きすぎるため製膜の際、押出性が不良となり厚み精度の確保が困難になる等の問題が生じるため好ましくない。また、ポリアミド(C)のDSC分析の昇温時において、結晶化に起因する発熱ピークの差が5℃未満である場合、ポリアミド(A)とポリアミド(B)間でのアミド交換反応の進行が進みすぎているため共重合体となってしまう、十分な酸素バリアー性を示さなくなる。ポリアミド(A)にポリアミド(B)を混合することにより、ポリアミド(A)の機械的性能、例えば耐ピンホール性、耐屈曲性、耐折曲げ性等が改善され、該混合ポリアミドを含有する積層体の二次加工が容易になる。

【0015】本発明で使用する混合ポリアミド(C)を含有する層は、無延伸あるいは延伸状態で使用される。また、該混合ポリアミド(C)を含有する層は、積層体の最外層あるいは中間層として使用することができる。さらに、本発明に係わるポリアミド樹脂には、その酸素透過性を大きく変えない範囲で、滑剤、アンチブロッキング剤、安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤等の各種添加剤や、他の熱可塑性樹脂を添加することができる。また、ポリアミド樹脂の酸素透過性を大きく変えない範囲で、耐屈曲性等を改善するために変性ポリオレフィン、アイオノマー樹脂、エラストマー等の熱可塑性樹脂を添加することもできる。

【0016】本発明によるバリアー性積層体は混合ポリアミド(C)を含む層と基材シートからなる積層体である。基材シートは、有機材料及び金属をベースとする。金属の中ではアルミニウムが好ましい。有機材料としてはセルロース材料、例えば紙、厚紙若しくはセल्ファン、または熱可塑性樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66共重合体等の脂肪族ポリアミド及びポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルでもよい。

【0017】混合ポリアミド(C)を少なくとも1層含

むフィルムと基材シートは、ラミネーション法、例えば押出ラミネーション、ドライラミネーション、共押出ラミネーション、ウェットラミネーション、ホットメルトラミネーション等により積層することができる。

【0018】

【実施例】以下、実施例、比較例によって本発明を具体的に説明する。尚、本実施例及び比較例で採用した評価法は以下の通りである。

(1) 熔融粘度

キャピラリーレオメーター(株)島津製作所、フローテスターCFT-500)を使用して測定した。

キャピラリー寸法: 直径: 1mm、長さ: 10mm、圧力: 10kg/cm²

(2) 半結晶化時間

脱偏光光度法により結晶化速度測定装置(株)コタキ製作所、形式: MK701)を使用し測定した。

【0019】(3) 酸素透過率

ASTM D3985に準じた。

使用した酸素透過率測定装置: モダンコントロールズ社製、形式: OX-TRAN 10/50A

測定条件は温度23℃、相対湿度60%である。

(4) DSC測定

使用したDSC装置: 第二セイコー社製、形式: SSC/556

測定条件: 昇温速度 ; 10℃/分

窒素気流量 ; 50cc/分

DSCレンジ: 0.1mV

温度範囲 ; 20~260℃

測定値は上記条件にて測定したサンプルを0℃以下に急冷し、再測定して得られた値を採用した。尚、接着層として使用した変性ポリオレフィン、ポリエチレン層を使用する場合は変性ポリエチレン、ポリプロピレンを使用する場合は変性ポリプロピレンを使用している。

【0020】実施例1

ナイロンMXD6(相対粘度2.6)及びナイロン6(相対粘度3.1)のペレットをタンブラーにより混合し、ブレンド比(ナイロンMXD6/ナイロン6、重量比)が70/30の混合ペレット(熔融粘度比: 0.9、測定温度: 260℃)を準備した。この混合ペレットと、ポリエチレン、変性ポリオレフィンを各々40mmφ、40mmφ、30mmφの単軸押出機で共押出して、水冷式インフレーション法により積層体を得た。原料組成、得られたフィルムの性能を表1に示す。

【0021】実施例2、3

熔融粘度の比、ブレンド比が実施例1の場合と異なる組み合わせのナイロンMXD6とナイロン6を使用し、実施例1と同様の方法によりフィルムを得た。原料組成、得られたフィルムの性能を表1に示す。

実施例4

ナイロンMXD6(相対粘度2.6)及びナイロン6(相対粘度3.4)のペレットをタンブラーにより混合

し、ブレンド比（ナイロンMXD6／ナイロン6、重量比）が40／60の混合ペレット（熔融粘度比：0.

8、測定温度：260℃）を準備した。この混合ペレットを、40mmφ押出機で熔融押し出しして筒状の原反を得た後、2段バブル法により延伸フィルムを得た。この延伸フィルムを220℃で30秒間熱処理したフィルムに、変性ポリオレフィンとポリエチレンを押し出ラミネーションしてバリアー性積層体を得た。原料組成、得られたフィルムの性能を表1に示す。

【0022】実施例5

ナイロンMXD6（相対粘度2.6）及びナイロン6（相対粘度3.4）のペレットをタンブラーにより混合し、ブレンド比（ナイロンMXD6／ナイロン6、重量比）が40／60の混合ペレット（熔融粘度比：0.8、測定温度：260℃）を準備した。この混合ペレットを、40mmφ押出機で熔融押し出しして筒状の原反を得た後、2段バブル法により延伸フィルムを得た。この延伸フィルムを220℃で30秒間熱処理したフィルムと、延伸ポリプロピレンフィルム、変性ポリオレフィン層を含むポリエチレンフィルムをラミネーションしてバリアー性積層体を得た。原料組成、得られたフィルムの性能を表2に示す。

【0023】実施例6

熔融粘度の比、ブレンド比、及びポリアミド（B）の種類が実施例1の場合と異なる組み合わせのナイロンMXD6との混合ポリアミドを使用し、実施例1と同様の方法によりフィルムを得た。原料組成、得られたフィルムの性能を表2に示す。

比較例1、2、4

熔融粘度の比あるいは混合ペレットの押出を実施例4の場合と異なる条件にてバリアー性積層体を得た。原料組成、得られたフィルムの性能を表3に示す。

【0024】比較例3

ポリアミド（C）にナイロンMXD6を使用し、実施例1の場合と同様の条件にてバリアー性積層体を得た。原料組成、得られたフィルムの性能を表3に示す。

【0025】

【発明の効果】

発明の効果

本発明の積層体は優れたガスバリアー性を有しており、作製条件により性能が低下するという問題を生じない。また耐折曲げ性に優れるため、2次加工も容易である。

【0026】

【表1】

実施例番号	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ポリアミド相対粘度				
ポリアミド(A)	2.6	2.6	3.6	2.6
ポリアミド(B)	3.1	2.5	3.1	3.4
ポリアミド(B)の種類	ナイロン6	ナイロン6	ナイロン6	ナイロン6
樹脂のブレンド比				
ポリアミド(A)／ポリアミド(B)	70/30	60/40	60/40	40/60
熔融粘度比R	0.9	4.1	4.8	0.8
log R	-0.05	0.61	0.68	-0.10
Rの測定温度	260	260	260	260
式より算出される				
log R 上限	2.05	1.80	1.80	1.30
下限	-0.65	-0.90	-0.90	-1.40
DSC分析結晶化ピーク				
ポリアミド(A) (°C)	120	120	120	120
ポリアミド(B) (°C)	77	76	74	73
ポリアミド層厚み (μm)	22	23	35	15
ポリアミド層種類	無延伸	無延伸	無延伸	延伸
積層体層構成*1	PA/P0/PE	PA/P0/PE	PA/P0/PE	PA/P0/PE
厚み (μm)	22/18/35	23/19/30	35/14/26	15/20/60
酸素透過率	10.5	9.3	7.6	11.2
(cc/m ² ・day・atm)				
算術平均値	17.1	20.3	13.3	28.9
(cc/m ² ・day・atm)				
*1：略号の説明	PA：混合ポリアミド		P0：変性ポリオレフィン	
	PE：ポリエチレン			

【0027】

【表2】

実施例番号	実施例 5	実施例 6
ポリアミド相対粘度		
ポリアミド(A)	2.6	2.6
ポリアミド(B)	3.4	2.8
ポリアミド(B) の種類	ナイロン6	ナイロン66
樹脂のブレンド比		
ポリアミド(A) /	40/60	80/20
ポリアミド(B)		
熔融粘度比 R	0.8	0.7
$\log R$	-0.10	-0.05
Rの測定温度	260	275
式より算出される		
$\log R$ 上限	1.30	3.30
下限	-1.40	-0.40
DSC分析結晶化ピーク		
ポリアミド(A) (°C)	120	120
ポリアミド(B) (°C)	73	71
ポリアミド層厚み (μm)	15	22
ポリアミド層種類	延伸	無延伸
積層体層構成*1	OP/PA/PE	PA/PO/PE
厚み (μm)	20/15/40	25/18/35
酸素透過率	10.7	5.9
($cc/m^2 \cdot day \cdot atm$)		
算術平均値	28.6	11.5
($cc/m^2 \cdot day \cdot atm$)		

*1: 略号の説明 PA: 混合ポリアミド
PE: ポリエチレン

PO: 変性ポリオレフィン
OP: 延伸ポリプロピレン

【0028】

【表3】

比較例番号	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリアミド相対粘度				
ポリアミド(A)	3.6	2.6	3.6	3.6
ポリアミド(B)	2.5	3.4	—	—
ポリアミド(B) の種類	ナイロン6	ナイロン6	—	—
樹脂のブレンド比				
ポリアミド(A) /	40/60	40/60	100/0	100/0
ポリアミド(B)				
熔融粘度比 R	18	0.8	—	—
$\log R$	1.3	-0.10	—	—
Rの測定温度	260	260	—	—
式より算出される				
$\log R$ 上限	1.30	1.30	—	—
下限	-1.40	-1.40	—	—
DSC分析結晶化ピーク	94°C=1%	104°C=1%	—	—
ポリアミド層厚み (μm)	15	20	22	15
ポリアミド層種類	延伸	延伸	無延伸	延伸
積層体層構成*1	PA/PO/PE	PA/PO/PE	PA/PO/PE	PA/PO/PE
厚み (μm)	15/20/60	20/20/60	22/20/35	15/20/60
酸素透過率	31.5	21.7	—	—
($cc/m^2 \cdot day \cdot atm$)				

算術平均値	28.9	21.6	—	—
(cc/m ² · day · atm)				
*1 : 略号の説明	PA:混合ポリアミド	P0:変性ポリオレフィン		
	PE:ポリエチレン			

フロントページの続き

(72)発明者 嶋崎 久
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
菱瓦斯化学株式会社プラスチックセンタ
ー内